

# **ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

**Publication number:** JP2002202624

**Publication date:** 2002-07-19

**Inventor:** MITSUHASHI KAZUO; ISHIKAWA TOMOKO;  
SAKAMOTO MUNEHIRO

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- international: **G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7): G03G9/08; G03G9/087**

- European:

**Application number:** JP20010274512 20010911

**Priority number(s):** JP20010274512 20010911; JP20000333045 20001031

[Report a data error here](#)

## **Abstract of JP2002202624**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner having anti-offsetting property, low temperature fixability, OHP(overhead projector) transparency and high resolution and to provide a method for producing the toner. **SOLUTION:** The electrostatic charge image developing toner obtained by aggregating at least primary particles of a polymer contains a carboxylic ester of pentaerythritol.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Partial Translation of JP 2002-202624

Publication Date: July 19, 2002

Application No.: 2001-274512

Filing Date: September 11, 2001

Applicant: Mitsubishi Chemical Corporation

Inventor: Kazuo MITSUHASHI

Inventor: Tomoko ISHIKAWA

Inventor: Munehiro SAKAMOTO

[Claims]

[Claim 1]

An electrostatic charge image developing toner obtained by aggregating at least primary particles of a polymer, comprising a carboxylic ester of pentaerythritol.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-202624

(P2002-202624A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/08

識別記号

3 6 5

F I

G 0 3 G 9/08

テーマコード\* (参考)

3 6 5 2 H 0 0 5

3 7 2

3 7 2

9/087

3 8 4

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-274512(P2001-274512)

(22) 出願日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(31) 優先権主張番号 特願2000-333045(P2000-333045)

(32) 優先日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 三ツ橋 和夫

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 石川 智子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐オフセット性、低温定着性、OHP透明性、高解像度が達成されたトナー及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも重合体一次粒子を凝集させることにより得られる静電荷現像用トナーにおいて、トナーがペンタエリスリトールのカルボン酸エステルを含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 少なくとも重合体一次粒子を凝集させることにより得られる静電荷像現像用トナーにおいて、トナーがペンタエリスリトールのカルボン酸エステルを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 少なくとも重合体一次粒子を凝集させることにより得られる粒子凝集体に、樹脂微粒子を付着または固着してなる静電荷像現像用トナーにおいて、トナーがペンタエリスリトールのカルボン酸エステルを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 重合体一次粒子が、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステル微粒子をシードとして乳化重合して得たものである請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 重合体一次粒子と、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステル微粒子を共凝集させることにより得られる請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 体積平均粒径が  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 重合体一次粒子を構成するモノマーがブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 バインダー樹脂 100 重量部に対してペンタエリスリトールのカルボン酸エステルが  $1 \sim 40$  重量部含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分が  $15 \sim 70$  重量%である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 重合体一次粒子を構成するモノマー中、多官能モノマーが  $0.05 \sim 5$  重量%である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 少なくとも 1 種の多官能モノマーを含むモノマー混合物を乳化重合法により重合して重合体一次粒子とし、これとペンタエリスリトールのカルボン酸エステル微粒子とを共凝集して体積平均粒径  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  の粒子凝集体とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 11】 少なくとも 1 種の多官能モノマーを含むモノマー混合物を、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステル微粒子をシードとして乳化重合法により重合して重合体一次粒子とし、これを凝集して体積平均粒径  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  の粒子凝集体とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 12】 前記粒子凝集体に、樹脂微粒子を付着または固着せしめることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、乳化重合凝集法により製造される静電荷像現像用トナーに関する。

**【0002】**

【従来の技術】電子写真法において従来一般に広く用いられてきた静電荷像現像用トナーは、スチレン/アクリレート系共重合体に、カーボンブラックや顔料のような着色剤、帯電制御剤及び/または磁性体を含む混合物を押出機により熔融混練し、ついで粉碎・分級することによって製造されてきた。しかし、上記のような熔融混練/粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に  $12 \mu\text{m}$  以下、特に  $8 \mu\text{m}$  以下の平均粒径のトナーを歩留まり良く製造することが困難であり、今後電子写真に要求される高解像度化を達成するためには十分なものとは言えなかった。

【0003】また、低温定着性を達成するために、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されているが、混練/粉碎法に於いては 5% 程度のブレンドが限界であり、十分な低温定着性能及び十分な OHP 透明性を示すトナーを得ることができなかった。特開平 9-43909 号公報及び WO 98/20396 には、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステルを含む多価アルコールとカルボン酸からなる多官能エステル化合物をワックスとして含有するトナーが開示されている。これらは、具体的には懸濁重合法によるトナーであって、定着性は改善されるものの、粒径分布等の点で必ずしも十分満足されるものではなかった。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来用いられていた静電荷像現像用トナーの欠点を克服し、高解像度、低温定着性、耐オフセット性、OHP 透明性を満足させる新規のトナーを提供することを目的とする。

**【0005】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、乳化重合凝集法で得られるトナーのワックスとしてペンタエリスリトールのカルボン酸エステルを用いることにより上記課題が解決できることを見出し本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、少なくとも重合体一次粒子を凝集させることにより得られる静電荷像現像用トナーにおいて、トナーがペンタエリスリトールのカルボン酸エステルを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに存する。

【0007】本発明の別の要旨は、少なくとも 1 種の多官能モノマーを含むモノマー混合物を乳化重合法により重合して重合体一次粒子とし、これとペンタエリスリトールのカルボン酸エステル微粒子とを共凝集して体積平均粒径  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  の粒子凝集体とすることを特徴とす

る静電荷像現像用トナーの製造方法に存する。

【0008】また、本発明の別の要旨は、少なくとも1種の多官能モノマーを含むモノマー混合物を、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステル微粒子をシードとして乳化重合法により重合して重合体一次粒子とし、これを凝集して体積平均粒径3～12 $\mu$ mの粒子凝集体とすることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、乳化重合法により重合体一次粒子を製造し、該重合体一次粒子、着色剤、及び必要に応じて帯電制御剤、流動化剤等のその他の添加剤を共凝集して粒子凝集体とし、これに樹脂微粒子を付着又は固着してなるものであって、ワックスとしてトナー中にペンタエリスリトールのカルボン酸エステルを含有することを特徴とする。

【0010】本発明に用いられるペンタエリスリトールのカルボン酸エステルは、ペンタエリスリトールの4つの水酸基の全部または一部がカルボン酸とエステル結合することによって生成する化合物である。エステル結合を生成するカルボン酸としては、特に制限はないが、ステアリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸、オレイン酸等の不飽和脂肪族カルボン酸が好ましい。脂肪族カルボン酸の炭素数は、10以上が好ましく、15以上が更に好ましく、また、50以下が好ましく、40以下が更に好ましい。また、ペンタエリスリトールの4つ水酸基の内、2個以上がエステル結合となっているものが好ましく、3個以上がエステル結合となっているものが更に好ましい。また、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステルの融点としては、30℃以上が好ましく、40℃が更に好ましい。また、100℃以下が好ましく、90℃以下が更に好ましい。融点が低すぎると定着後にワックスが表面に露出してべたつきを生じやすく、融点が高すぎると低温での定着が劣る傾向にある。

【0011】本発明においては、ペンタエリスリトールのカルボン酸エステル以外のワックスも併用して用いることができるが、本発明の効果を有効に発揮するためには、他のワックスと併用する場合であってもワックス全体中のペンタエリスリトールのカルボン酸エステルの含有量は、通常30%以上であり、50%以上が好ましく、60%以上が更に好ましい。

【0012】ペンタエリスリトールのカルボン酸エステルと併用して用いることができる他のワックスとしては、融点が概ね30～100℃のワックスであれば、公知のものをいずれも使用することができるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス、パラフィンワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエ

テル系ワックス、水添ひまし油カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基を有するシリコン、ステアリン酸等の高級脂肪酸、長鎖脂肪酸アルコール、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、脂肪族カルボン酸の糖類エステル等が例示される。

【0013】本発明で用いるワックス微粒子は、上記ワックスを公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくともひとつの乳化剤の存在下に乳化して得られる。本発明では、これらワックス微粒子を用い、樹脂のシード重合に供する。もしくは上記ワックス微粒子と以下に説明する重合体一次粒子分散液及び着色剤微粒子等と共凝集させる。

【0014】乳化剤として用いられるカチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0015】さらにノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖等が挙げられる。

【0016】ワックス微粒子の重量平均粒径は、0.01 $\mu$ m以上が好ましく、0.03 $\mu$ m以上が更に好ましく、0.05 $\mu$ m以上が特に好ましい。また、3 $\mu$ m以下が好ましく、1 $\mu$ m以下が更に好ましく、0.8 $\mu$ m以下が特に好ましい。ワックス微粒子の平均粒径が3 $\mu$ mよりも大きい場合にはシード重合して得られる重合体粒子の平均粒径が大きくなりすぎるために、トナーとして高解像度を要求される用途には不適當である。また、微粒子の平均粒径が0.01 $\mu$ mよりも小さい場合には、分散液を作製するのが困難である。

【0017】ペンタエリスリトールのカルボン酸エステルは、通常、バインダー樹脂100重量部に対して1重量部以上、好ましくは5重量部以上、更に好ましくは10重量部以上、また、通常40重量部以下、好ましくは35重量部以下、更に好ましくは30重量部以下で用いられる。ペンタエリスリトールのカルボン酸エステルは、カルボン酸部の炭素数や、エステルの個数によって融点異なるが、融点が30～100℃のものの使用量が上記範囲内で有れば、その他各種、ワックスとして融

点が 100℃以上のものを共用しても構わない。トナーにワックスを含有させる方法としては、具体的には例えば、ワックス微粒子とワックスを含有しない重合体一次粒子を共凝集させる方法、ワックス微粒子をシードとしてモノマー混合物をシード乳化重合し、ワックスを内包した重合体一次粒子を作製して、これを凝集する方法が挙げられる。本発明のトナーにおいては、ワックスのトナー中での分散性を考慮すると、ワックス微粒子をシードとして用いた方が好ましい。また、本発明の趣旨をはずれない範囲で、ワックス以外の成分、例えば顔料、帯電制御剤、等を同時にシードとして用いても構わない。

【0018】ワックス微粒子の存在下でシード乳化重合をするに当たっては、逐次、極性基を有するモノマー（ブレンステッド酸性基を有するモノマーもしくは塩基性官能基を有するモノマー）及びその他のモノマーとを添加する事により、ワックス微粒子を含有するエマルジョン内で重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えても良いし、予め複数のモノマー混合しておいて添加しても良い。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や界面活性剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。

【0019】シード乳化重合を進行するにあたっては、乳化剤を一定量ワックスを含有するエマルジョン（乳化液）に添加してもかまわない。また重合開始剤の添加時期は、モノマー添加前、モノマーと同時に添加、モノマー添加後のいずれでも良く、またこれらの添加方法の組み合わせであっても構わない。以上の様にして得られる重合体一次粒子は、実質的にワックスを包含した形の重合体粒子であるが、そのモルフォロジーとしては、コアシェル型、相分離型、オクルージョン型、等いずれの形態をとっていてもよく、またこれらの形態の混合物であってもよい。特に好ましいのはコアシェル型である。

【0020】本発明で用いられるブレンステッド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、等があげられる。また、ブレンステッド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基を有するモノマー、ビニルピリジン等の窒素含有複素環含有モノマー等を挙げることができる。

【0021】その他のコモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-ブチルスチレン、p-ノニルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メ

チル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル、等の（メタ）アクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミド等のアクリルアミドを挙げることができる。この中で、特にスチレン、ブチルアクリレートが特に好ましい。

【0022】本発明においては、上述のモノマーと共に、多官能性モノマーを重合成分として用いることにより樹脂を架橋し、重合体一次粒子の架橋度をテトラヒドロフラン不溶分が 1～80 重量%、特に 15～70 重量%となるように制御するのが好ましい。テトラヒドロフラン不溶分としては更に好ましくは 20 重量%以上であり、特に好ましくは 25 重量%以上である。ここでテトラヒドロフラン不溶分は架橋の程度を表す指標であり、テトラヒドロフラン不溶分が大きいほど樹脂の架橋度が高いことを意味する。架橋度が低すぎるとオフセットが起りやすく、高すぎると OHP 透明性が低下する傾向にある。また、後述する着色剤は通常テトラヒドロフランには溶解せず、更に、後述する帯電制御剤はテトラヒドロフランに溶解する場合と溶解しない場合があるが、通常、帯電制御剤は他の成分に対してその使用割合が少ない。これらを考慮して、テトラヒドロフラン不溶分の割合を決めればよい。本発明のトナー全体のテトラヒドロフラン不溶分は 12～90 重量%が好ましく、特に 15～80 重量%が好ましい。テトラヒドロフラン不溶分は更に好ましくは 20 重量%以上であり、特に好ましくは 45 重量%である。

【0023】本発明に用いられる多官能性モノマーとは、分子内にラジカル重合性を有するエチレン性二重結合を少なくとも 2 個有するモノマーを意味する。本発明に用いられる多官能性モノマーとしては、例えばジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート等が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに有するモノマー、例えばグリシジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることが可能である。これらの内、ジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレートが好ましい。

【0024】本発明では、重合体一次粒子及びワックス粒子と同時に、あるいはワックスを内包化した重合体一次粒子と同時に着色剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体を形成しトナー芯材とするが、ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。

【0025】着色剤一次粒子に用いられる着色剤の具体

10

20

30

40

50

的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、バインダー樹脂100重量部に対して好ましくは3重量部以上、更に好ましくは5重量部以上、また、好ましくは20重量部以下、更に好ましくは10重量部以下の範囲で用いられる。これらの着色剤も乳化剤の存在下で水中に乳化させエマルジョンの状態で行うが、平均粒径としては、0.01~3 $\mu$ mのものを採用するのが好ましい。

【0026】帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては4級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4,4'-メチレンビス[2-[N-(4-クロロフェニル)アミド]-3-ヒドロキシナフタレン]等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、バインダー樹脂100重量部に対し、好ましくは0.01重量部以上、更に好ましくは0.1重量部以上、特に好ましくは1重量部以上、また、好ましくは10重量部以下、更に好ましくは8重量部以下、特に好ましくは5重量部以下の範囲で採用する。

【0027】本発明では、トナー中に帯電制御剤を含有させる方法として、重合体一次粒子を得る際に、帯電制御剤を単独あるいはワックスと同時にシードして用いたり、帯電制御剤をモノマーあるいはワックスに溶解又は分散させて用いたり、重合体一次粒子と同時に帯電制御剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体を形成し、トナーとしても構わないが、樹脂微粒子を付着又は固着する工程の前又は工程と同時に又は工程の後に帯電制御剤一次粒子を付着又は固着することが好ましい。この場合帯電制御剤も水中で平均粒径、0.01~3 $\mu$ mのエマルジョン（帯電制御剤一次粒子）として使用する。

【0028】次に、本発明のトナーにおいては、重合一次粒子を含む粒子凝集体をそのまま、あるいは外添剤を添加してトナーとして用いても良いが、更に、樹脂微粒子を被覆（付着又は固着）してトナー粒子を形成するの

が好ましい。樹脂微粒子を被覆した場合には、帯電制御剤、ワックスなどがトナー表面に現れることが押さえられるので、帯電性を良好にし、装置の汚れ性を低減することができる。トナー芯材を被覆する樹脂微粒子としては、好ましくは、体積平均粒径が0.02 $\mu$ m以上、更に好ましくは0.05 $\mu$ m以上、また、好ましくは3 $\mu$ m以下、更に好ましくは1.5 $\mu$ m以下であって、前述の重合体一次粒子に用いられるモノマーと同様なモノマーを重合して得られたもの等を用いることができる。樹脂微粒子は、乳化剤（前述の界面活性剤）により水又は水を主体とする液中に分散してエマルジョンとして用いるが、乳化重合法によって得られた樹脂微粒子を採用することが好ましい。また、前述のワックス微粒子をシードとして乳化重合した樹脂微粒子も好適に用いられる。

【0029】被覆する樹脂微粒子の使用量としては、粒子凝集体を構成する樹脂100重量部に対し、好ましくは1重量部以上、更に好ましくは3重量部以上、特に好ましくは5重量部以上であり、また、好ましくは80重量部以下、更に好ましくは40重量部以下、特に好ましくは20重量部以下である。また、粒子凝集体に樹脂微粒子を被覆するに先立って、又は樹脂微粒子を被覆した後に、重合体一次粒子のガラス転移点以上の温度で粒子凝集体を融着してもよい。

【0030】本発明の好ましい態様においては、上述の重合体一次粒子、着色剤一次粒子、及び必要に応じて帯電制御剤微粒子、ワックス微粒子、その他の内添剤を、それぞれ乳化して乳化液とし、これらを共凝集して粒子凝集体とする。凝集を行う各成分のうち、荷電制御剤分散液は、凝集工程の途中で添加しても良く、凝集工程後に添加しても良い。ここで、凝集工程においては、1) 加温して凝集を行う方法と、2) 電解質を加えて凝集を行う方法とがある。

【0031】加温して凝集を行う場合に、凝集温度としては具体的には、5℃~T<sub>g</sub>の温度範囲（但し、T<sub>g</sub>は重合体一次粒子のガラス転移温度）であり、T<sub>g</sub>-10℃~T<sub>g</sub>-5℃の範囲が好ましい。上記温度範囲であれば、電解質を用いることなく好ましいトナー粒径に凝集させることができる。また、加温して凝集を行う場合、凝集工程に引き続いて熟成工程を行う場合には、凝集工程と熟成工程が連続的に行われその境界は曖昧となる場合があるが、T<sub>g</sub>-20℃~T<sub>g</sub>の温度範囲に少なくとも30分間保持する工程があれば、これを凝集工程とみなす。凝集温度は所定の温度で通常少なくとも30分保持することにより所望の粒径のトナー粒子とすることが好ましい。所定の温度までは一定速度で昇温しても良いし、ステップワイズに昇温しても良い。保持時間は、T<sub>g</sub>-20℃~T<sub>g</sub>の範囲で30分以上8時間以下が好ましく、1時間以上4時間未満がさらに好ましい。このようにすることによって、小粒径であり、粒度分布のシャープなトナーを得ることができる。

【0032】また、混合分散液に電解質を添加して凝集を行う場合の電解質としては、有機の塩、無機塩のいずれでも良いが、好ましくは1価あるいは2価以上の多価の金属塩が好ましく用いられる。具体的には、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等が挙げられる。電解質の添加量は、電解質の種類によっても異なるが、通常は混合分散液の固形成分100重量部に対して、0.05～25重量部が用いられる。好ましくは0.1～15重量部、更に好ましくは0.1～10重量部である。電解質添加量が上記範囲より著しく少ない場合には、凝集反応の進行が遅くなり凝集反応後も $1\mu\text{m}$ 以下の微粉が残ったり、得られた凝集粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下となるなどの問題を生じる傾向にある。また、電解質添加量が上記範囲より著しく多い場合には、急速で制御の困難な凝集となりやすく、得られた凝集粒子の中に $25\mu\text{m}$ 以上の粗粉が混じったり、凝集体の形状がいびつで不定形の物になるなどの問題を生じる傾向にある。また、電解質を加えて凝集を行う場合には、凝集温度は $5^\circ\text{C}\sim\text{Tg}$ の温度範囲が好ましい。

【0033】更に、凝集で得られた凝集粒子（トナー粒子）の安定性を増すために $\text{Tg}\sim\text{Tg}+80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $\text{Tg}+20^\circ\text{C}\sim\text{Tg}+80^\circ\text{C}$ の温度範囲であり、かつ重合体一次粒子の軟化点以下の温度範囲で、凝集した粒子間の融着を起こす熟成工程を加えることが好ましい。熟成工程を加えることにより、トナー粒子の形状も球状に近いものを作ることができ、形状制御も可能になる。この熟成工程は、通常1時間から24時間であり、好ましくは1時間～10時間、特に好ましくは2時間～10時間である。

【0034】凝集工程に用いられる反応槽は、通常攪拌槽型の反応槽が用いられ、形状としては、略円筒状のものあるいは略球状のものが好ましく用いられる。反応槽のが略円筒状の場合、底面の形状は特に制限はないが、通常の略円弧状のものが好ましく用いられる。攪拌効率を良好にするためには、混合分散液の体積は、反応槽の体積の $3/4$ 以下が好ましく、 $2/3$ 以下が更に好ましい。また、極端に混合分散液の体積が反応溶液の体積に比べて小さいと、泡立ちが激しく増粘が大きくなり、粗粉粒子が発生しやすく、攪拌翼の形状によっては攪拌されない場合があり、また、生産効率も低下するので、この比率は、 $1/10$ 以上が好ましく、 $1/5$ 以上が更に好ましい。

【0035】凝集工程に用いる攪拌翼としては、従来公知であり、市販されている各種の形状の攪拌翼を用いることができる。市販の攪拌翼としては、例えば、アンカー翼、フルゾーン翼（神鋼パテック社製）、サンメラ

械工業社製）、H i - Fミキサー翼（綜研化学社製）、ダブルヘリカルリボン翼（神鋼パテック社製）等の攪拌翼を挙げることができる。また、攪拌槽にはバッフルを設けても良い。通常はこれらの攪拌翼の中から、反応液の粘度その他の物性、あるいは反応形態、反応槽の形状及び大きさ等により好適なものを選択し使用されるが、好ましい攪拌翼としては具体的には、ダブルヘリカルリボン翼またはアンカー翼が挙げられる。

【0036】また、本発明のトナーは、凝集工程の後に、必要により流動化剤等の添加剤と共にもちいることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、バインダー樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、更に好ましくは0.1重量部以上、また、好ましくは5重量部以下、更に好ましくは3重量部以下の範囲で用いられる。

【0037】さらに、本発明のトナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すれば良く、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05～10重量部程度が好適である。

【0038】本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したモノや磁性キャリア等公知のものを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

【0039】また、本発明のトナーを高解像度のプリンターやコピー機に使用する場合、トナーが比較的小粒径であり、粒度分布がシャープである方が、個々のトナー粒子の帯電量が均一になりやすいことから好ましい。本発明のトナーの体積平均粒径としては好ましくは $3\sim12\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $4\sim10\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $5\sim9\mu\text{m}$ である。また、粒度分布を表す指標として、体積平均粒径（ $D_v$ ）と個数平均粒径

（ $D_n$ ）との比（ $D_v/D_n$ ）を用いた場合に、 $D_v/D_n$ の値が1.24以下が好ましく、1.22以下が更に好ましく、1.20以下が特に好ましい。 $D_v/D_n$ の値の最小値は1であり、すべての粒子の径が等しいことを意味し、高解像の画像形成には有利ではあるが、实际的に1となるような粒度分布を得ることは極めて困難であり、従って製造上の観点から $D_v/D_n$ は1.03以上で



あり、好ましくは1.05以上である。

【0040】更に、微粉（過小粒径トナー）が多すぎると、感光体カブリ、装置内への飛散が多くなり、帯電量分布が悪くなる傾向となり、また、粗粉（過大粒径トナー）が多すぎると、帯電量分布が悪くなる傾向となり高解像度の画像を形成するには不適當である。例えば、トナーの平均体積粒径が7～10 $\mu\text{m}$ である場合、5 $\mu\text{m}$ 以下の粒径のトナーが、トナー全体の10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることが更に好ましい。また15 $\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナーが5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下であることが更に好ましい。

【0041】このような、比較的小粒径であり、粒度分布がシャープであるトナーを製造する場合には、本発明の乳化重合凝集法による製造法が、懸濁重合法によるものや、混練・粉碎法によるものに比べて有利である。また、トナーの50%円形度は、0.95以上が好ましく、0.96以上が更に好ましい。50%円形度の最大値は1であり、これはトナーが実質的に真球状であることを意味するが、この様なトナーを得ることは困難であるので、製造上の観点から、好ましくは0.99以下である。

#### 【0042】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明する。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味し、「平均粒径」又は「平均粒子径」とあるのは、特記しない限り「体積平均粒径」を意味する。また、平均粒径、重量平均分子量、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）、50%円形度、定着温度幅、OHP透過性、帯電量、耐ブロッキング性、テトラヒドロフラン不溶分及びワックスの融点

は、それぞれ下記の方法により測定した。  
体積平均粒径、5 $\mu\text{m}$ 以下及び15 $\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の割合：ホリバ社製LA-500、日機装社製マイクロトラックUPA又は、コールター社製コールターカウンターマルチサイザーII型（コールターカウンターと略）により測定した。

重量平均分子量（M<sub>w</sub>）：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した（装置：東ソー社製GPC装置HLC-8020、カラム：Polymer Laboratory社製PL-gel Mixed-B 10 $\mu\text{m}$ 、溶媒：テトラヒドロフラン、試料濃度：0.1wt%、検量線：標準ポリスチレン）

【0043】ガラス転移点（T<sub>g</sub>）：パーキンエルマー社製DSC7により測定した（30℃から100℃まで7分で昇温し、100℃から-20℃まで急冷し、-20℃から100℃まで12分で昇温し、2回目の昇温時に観察されたT<sub>g</sub>の値を用いた）。

50%円形度：シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000にてトナーを測定し、下記式より求められた値の50%における累積粒度値に相当する円

形度を用いた。

円形度＝粒子投影面積と同じ面積の円の周長／粒子投影像の周長

【0044】定着温度幅：未定着のトナー像を担持した記録紙を用意し、加熱ローラの表面温度を100℃から220℃まで変化させ、定着ニップ部に搬送し、排出された時の定着状態を観察した。定着時に加熱ローラにトナーのオフセットが生じず、定着後の記録紙上のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着温度領域とした。定着機の加熱ローラは、芯金としてアルミニウム、弾性体層としてJIS-A規格によるゴム硬度3°のジメチル系の低温加硫型シリコンゴム1.5mm厚、離型層としてPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）50 $\mu\text{m}$ 厚が用いられており、直径は30mm、日本ゴム協会規格SRIS 0101に準拠して測定される定着ローラ表面のゴム硬度は80である。評価は、シリコンオイルの塗布なしで、ニップ幅は4mmで評価した。定着速度は120mm/s又は30mm/sで実施した。なお、評価範囲が100から220℃なので、定着温度の上限が220℃と記載のものについては、定着温度の真の上限はさらに高い可能性がある。

【0045】OHP透過性：上記定着ローラを用い、OHPシート状の未定着のトナー像を、シリコンオイルの塗布なしで定着させ、分光光度計（日立製作所社製U-3210）で、400～700nmの波長範囲で透過率を測定し、最も透過率の高かった波長における透過率（最大透過率（%））と最も透過率の低かった波長における透過率（最小透過率（%））の差（最大透過率-最小透過率）値として用いた。なお定着条件は、定着速度30mm/s、180℃である。

帯電量：トナーを非磁性1成分の現像層（カシオ社製Color Page Presto N4の現像層）に投入し、ローラを一定数回転させた後、ローラ上のトナーを吸引し、帯電量と吸引したトナー重量から単位体積あたりの帯電量を求めた。

【0046】耐ブロッキング性：現像用トナー10gを円筒形の容器に入れ、20gの荷重をのせ、50℃の環境下に5時間放置した後トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

○：凝集なし

△：凝集しているが軽い荷重で崩れる

×：凝集していて荷重をかけても崩れない

【0047】テトラヒドロフラン不溶分：トナー、重合体一次粒子、樹脂微粒子のテトラヒドロフラン不溶分の測定は、試料1gをテトラヒドロフラン50gに加え25℃で24時間静置溶解し、セライト10gを用いて濾過し、濾液の溶媒を留去してテトラヒドロフラン可溶分を定量し、1gから差し引いてテトラヒドロフラン不溶分を算出した。

ワックスの融点：セイコーインスツルメンツ社製 DSC-20 を用いて、昇温速度 10℃/分 で測定を行い、DSCカーブにおいて最大の吸熱を示すピークの頂点の温度をワックスの融点とした。

#### 【0048】実施例 1

(ワックス分散液 A) 脱塩水 68.33 部、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル (ユニスター H476、日本油脂製。融点 65℃) 30 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオゲン SC、第一工業製薬製、有効成分 66%) 1.67 部を混合し、高压剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500 で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は 350 nm であった (これをワックス分散液 A とする)。

【0049】(重合体一次粒子分散液 A) 攪拌装置 (フルゾーン翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器 (容積 2 リットル、内径 120 mm) にワックス分散液 A 35 部、脱塩水 397 部を仕込み、窒素気流下で 90℃ に昇温して、8%過酸化水素水溶液 1.6 部、8%アスコルビン酸水溶液 1.6 部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から 5 時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から 6 時間かけて添加し、さらに 30 分保持した。

#### 【0050】

##### 【表 1】

[モノマー類]

|                 |              |
|-----------------|--------------|
| スチレン            | 79 部 (237 g) |
| アクリル酸ブチル        | 21 部         |
| アクリル酸           | 3 部          |
| オクタンチオール        | 0.38 部       |
| 2-メルカプトエタノール    | 0.01 部       |
| ヘキサンジオールジアクリレート | 0.9 部        |

[乳化剤水溶液]

|                |      |
|----------------|------|
| 15%ネオゲン SC 水溶液 | 1 部  |
| 脱塩水            | 25 部 |

[開始剤水溶液]

|              |     |
|--------------|-----|
| 8%過酸化水素水溶液   | 9 部 |
| 8%アスコルビン酸水溶液 | 9 部 |

【0051】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体一次粒子分散液 A を得た。重合体のテトラヒドロフラン不溶分は 53 重量%、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量は 139,000、UPA で測定した平均粒子\*

現像用トナーの製造-1

|                |                       |
|----------------|-----------------------|
| 重合体一次粒子分散液 A   | 105 部 (71 g : 固形分として) |
| 樹脂微粒子分散液 A     | 5 部 (固形分として)          |
| 着色剤微粒子分散液 A    | 6.7 部 (固形分として)        |
| 帯電制御剤微粒子分散液 A  | 2 部 (固形分として)          |
| 15%ネオゲン SC 水溶液 | 0.5 部 (固形分として)        |

【0055】上記の各成分を用いて、以下の手順により

\* 径は 201 nm、Tg は不明瞭であった。

(樹脂微粒子分散液 A) 攪拌装置 (3 枚後退翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器 (容積 2 リットル、内径 120 mm) に 15%ネオゲン SC 水溶液 6 部、脱塩水 372 部を仕込み、窒素気流下で 90℃ に昇温して、8%過酸化水素水溶液 1.6 部、8%アスコルビン酸水溶液 1.6 部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から 5 時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から 6 時間かけて添加し、さらに 30 分保持した。

#### 【0052】

##### 【表 2】

[モノマー類]

|                 |              |
|-----------------|--------------|
| スチレン            | 88 部 (308 g) |
| アクリル酸ブチル        | 12 部         |
| アクリル酸           | 2 部          |
| プロモトリクロロメタン     | 0.5 部        |
| 2-メルカプトエタノール    | 0.01 部       |
| ヘキサンジオールジアクリレート | 0.4 部        |

[乳化剤水溶液]

|                |      |
|----------------|------|
| 15%ネオゲン SC 水溶液 | 3 部  |
| 脱塩水            | 23 部 |

[開始剤水溶液]

|              |     |
|--------------|-----|
| 8%過酸化水素水溶液   | 9 部 |
| 8%アスコルビン酸水溶液 | 9 部 |

【0053】重合反応終了後冷却し、乳白色の樹脂微粒子分散液 A を得た。重合体のテトラヒドロフラン不溶分は 10 重量%、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量は 57,000、UPA で測定した平均粒子径は 56 nm、Tg は 84℃ であった。

(着色剤微粒子分散液 A) ピグメントブルー 15:3 の水分散液 (EP-700 Blue GA、大日精化製、固形分 35%)。UPA で測定した平均粒径は 150 nm であった。

(帯電制御剤微粒子分散液 A) 4,4'-メチレンビス[2-〔N-(4-クロロフェニル)アミド]-3-ヒドロキシナフタレン] 20 部、アルキルナフタレンスルホン酸塩 4 部、脱塩水 76 部をサンドグライNDERミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液 A を得た。UPA で測定した平均粒径は 200 nm であった。

#### 【0054】

##### 【表 3】

|                |                       |
|----------------|-----------------------|
| 重合体一次粒子分散液 A   | 105 部 (71 g : 固形分として) |
| 樹脂微粒子分散液 A     | 5 部 (固形分として)          |
| 着色剤微粒子分散液 A    | 6.7 部 (固形分として)        |
| 帯電制御剤微粒子分散液 A  | 2 部 (固形分として)          |
| 15%ネオゲン SC 水溶液 | 0.5 部 (固形分として)        |

トナーを製造した。反応器 (容積 1 リットル、バッフル

付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液Aと15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液Aを添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.53部)。その後攪拌しながら25分かけて50℃に昇温して1時間保持し、さらに35分かけて63℃に昇温して20分保持した。帯電制御剤微粒子分散液A、樹脂微粒子分散液A、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.07部)の順に添加し、10分かけて65℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3部)を添加してから30分かけて96℃に昇温して5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー1)を得た。このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー1)を得た。

#### 【0056】トナーの評価-1

現像用トナー1のテトラヒドロフラン不溶分は40重量%、コールターカウンターによる体積平均粒径は7.9μm、体積粒径5μm以下の割合は2重量%、15μm以上の割合は3.6重量%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.20であった。50%円形度は0.95であった。現像用トナー1の定着性は、定着速度120mm/sでは170~220℃で定着し、定着速度30mm/sでは130~220℃で定着した。OHP透過\*

#### [モノマー類]

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| スチレン                  | 79部   |
| アクリル酸ブチル              | 21部   |
| アクリル酸                 | 3部    |
| オクタンチオール              | 0.38部 |
| ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA) | 0.7部  |
| [乳化剤水溶液]              |       |
| 15%ネオゲンSC水溶液          | 1部    |
| 脱塩水                   | 25部   |
| [開始剤水溶液]              |       |
| 8%過酸化水素水溶液            | 10.6部 |
| 8%アスコルビン酸水溶液          | 10.6部 |

#### 【0060】

#### ※ ※ 【表5】

#### 現像用トナーの製造-2

|              |              |
|--------------|--------------|
| 重合体一次粒子分散液B  | 90部(固形分として)  |
| 樹脂微粒子分散液A    | 10部(固形分として)  |
| 着色剤微粒子分散液A   | 6.7部(固形分として) |
| 帯電制御剤微粒子分散液A | 2部(固形分として)   |
| 15%ネオゲンSC水溶液 | 0.5部(固形分として) |

【0061】上記の各成分を以下のような順序で混合した。重合体一次粒子分散液BにネオゲンSC水溶液を添加して、均一に混合してから着色剤微粒子分散液Aを添加し、均一に混合した。こうして得られた混合分散液をバッフル付きのアンカー翼で攪拌しながら30℃で硫酸アルミニウム水溶液を添加した(固形分として0.6

\*性は70%だった。トナー1の帯電量は $-9\mu\text{C/g}$ 、現像用トナー1の帯電量は $-15\mu\text{C/g}$ だった。耐ブロッキング性は○だった。

#### 【0057】実施例2

(ワックス分散液B)脱塩水68.33部、ペンタエリスリトールエステル(ユニスターH476、日本油脂製)30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ネオゲンSC、第一工業製薬製、有効成分66%)1.67部を混合し、高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は220nmであった(これをワックス分散液Bとする)。

【0058】(重合体一次粒子分散液B)ワックス分散液Aの代わりにワックス分散液Bを用い、モノマー類を以下の通り変更する以外は重合体一次粒子分散液Aと同様にして、乳白色の重合体一次粒子の分散液を得た。得られた重合体一次粒子の重量平均分子量は95,000、UPAで測定した平均粒径は200nm、Tgは57℃であった。重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分は30重量%であった。得られた重合体一次粒子の断面をTEMで観察したところ、ワックスが樹脂で内包化されているのが観察された(これを重合体一次粒子分散液Bとする)。

#### 【0059】

#### 【表4】

部)。硫酸アルミニウム水溶液添加後の混合分散液の平均粒径は2μmであった。その後、攪拌しながら55℃に昇温して1時間保持し、更に58℃に昇温して1時間保持した。その後帯電制御剤微粒子分散液A、樹脂微粒子分散液A、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.1部)の順に添加した。1時間半保持した後、15

%ネオゲンSC水溶液（固形分として3部）を添加してから95℃に昇温し4時間保持した。その後冷却し桐山ロートで濾過水洗し、凍結乾燥することによりトナーを得た（これをトナー2とする）。

#### 【0062】トナーの評価-2

トナー2 100部に対して、疎水性の表面処理をしたシリカ0.6部を混合攪拌し、現像用トナーを得た（これを現像用トナー2とする）。得られたトナー2のコールターカウンターによる体積平均粒径は7.6μmであった。また、体積粒径の5μm以下の割合は1.4重量%、15μm以上の割合は0.3重量%、体積平均粒径と数平均粒径の比は、1.11であり粒径分布は非常に狭く良好であった。このトナーのテトラヒドロフラン不溶分は75重量%であった。現像用トナー2の定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは170~220℃で定着し、定着速度30mm/sでは160~200℃で定着した。OHP透明性は60%であった。トナー2の帯電量は-15μC/g、現像用トナー2帯電量は-25μC/gであった。耐ブロッキング性は○だった。

#### 【0063】実施例3

##### 現像用トナーの製造-3

実施例2において、着色剤微粒子分散液Aの代わりに着色剤微粒子分散液B（脱塩水77.5部及びピグメントレッド238 20部をドデシルベンゼンスルホン酸塩2.5部の存在下にサンドグラインダーミルにて6時間分散処理し、着色剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は20%であり、UPAで測定した平均粒径は180nmであった。）を用いた以外は、実施例2と同様にトナー（トナー3）及び現像用トナー（現像用トナー3）を製造した。

#### 【0064】トナーの評価-3

トナー3の体積平均粒径は8.1μm、また、体積粒径の5μm以下の割合は1.0重量%、15μm以上の割合は3重量%であり、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.15であり、粒径分布は非常に狭く良好であった。このトナーのテトラヒドロフラン不溶分は60重量%であった。現像用トナー3の定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは160~220℃で定着し、定着速度30mm/sでは130~220℃で定着した。OHP透明性は50%であった。トナー3の帯電量は-20μC/g、現像用トナー3の帯電量は-25μC/gであった。耐ブロッキング性は○だった。

#### 【0065】実施例4

##### 現像用トナーの製造-4

実施例2において、着色剤微粒子分散液Aの代わりに着色剤微粒子分散液C（脱塩水73部、ピグメントイエロー74 20部をポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル7部の存在下にサンドグラインダーミルにて6時

間分散処理し、着色剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は20%であり、UPAで測定した平均粒径は300nmであった。）を用いた以外は、実施例2と同様にトナー（トナー4）及び現像用トナー（現像用トナー4）を製造した。

#### 【0066】トナーの評価-4

トナー4の体積平均粒径は7.9μm、また、体積粒径の5μm以下の割合は1.9重量%、15μm以上の割合は1.8重量%であり、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.09であり、粒径分布は非常に狭く良好であった。このトナーのテトラヒドロフラン不溶分は80重量%であった。現像用トナー4の定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは160~220℃で定着し、定着速度30mm/sでは140~190℃で定着した。OHP透明性は65%であった。トナー4の帯電量は-18μC/g、現像用トナー4の帯電量は-21μC/gであった。耐ブロッキング性は○だった。

#### 【0067】比較例1

（重合体一次粒子分散液C）ワックス分散液Aの代わりにポリエチレンワックスエマルジョン ハイテックE433N（東邦化学（株）製）を用いた以外は重合体一次粒子分散液Aと同様に、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は90,000、UPAで測定した平均粒径は190nm、Tgは50℃であった。（これを重合体一次粒子分散液Cとする）。重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分は60重量%であった。

#### 【0068】

##### 【表6】

|              |              |
|--------------|--------------|
| 重合体一次粒子分散液C  | 100部（固形分として） |
| 樹脂微粒子分散液A    | 21部（固形分として）  |
| 着色剤微粒子分散液A   | 6.7部（固形分として） |
| 帯電制御剤微粒子分散液A | 0.1部（固形分として） |

【0069】上記の各成分を以下のような順序で混合した。重合体一次粒子分散液Cに着色剤微粒子分散液Aを添加し、均一に混合した。得られた混合分散液をアンカー翼で攪拌しながら20℃でNaCl水溶液を添加した（固形分として10部）。その後、攪拌しながら45℃に昇温して1時間保持し、更に95℃に昇温して5時間保持し、その後冷却してトナー粒子を得た。

【0070】攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に、上記トナー粒子100部を仕込み攪拌した。ここに帯電制御剤微粒子分散液A、樹脂微粒子分散液Aを添加し、45℃で2時間保持した。その後冷却し桐山ロートで濾過水洗し、凍結乾燥することによりトナーを得た（これをトナー5とする）。

【0071】トナー5 100部に対して、疎水性の表面処理をしたシリカ0.6部を混合攪拌し、現像用ト

ナーを得た（これを現像用トナー5とする）。

トナーの評価-5

得られたトナー5の体積平均粒径は $8.3\mu\text{m}$ であった。体積平均粒径と数平均粒径の比は、1.21であった。このトナーのテトラヒドロフラン不溶分は70重量%であった。現像用トナー5の定着性を評価したところ、定着速度 $120\text{mm/s}$ では $190\sim 220^\circ\text{C}$ で定着し、定着速度 $30\text{mm/s}$ では $170\sim 220^\circ\text{C}$ で定\*

\*着した。OHP透過性は40%であった。トナー5の帯電量は $-1\mu\text{C/g}$ 、現像用トナー5の帯電量は $-10\mu\text{C/g}$ であった。耐ブロッキング性は○だった。

【0072】

【発明の効果】本発明により、耐オフセット性、低温定着性、OHP透明性、高解像度が達成されたトナー及びその製造方法を提供することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 坂本 宗寛  
神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地  
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB06 CA01 CA02  
CA04 CA14 CA17 DA06 DA10  
EA05 EA07